

Dans un second essai effectué en faisant passer un très fort courant d'oxygène, la coloration brune de la solution a été obtenue après un quart d'heure. Le rendement était de 12 gr. de jaune Ciba = 36 % de la théorie et 3 gr. de jaune Höchst R = 6 % de la théorie. Dans un troisième essai, où l'oxygène était remplacé par l'air et la température maintenue à 140° on a obtenu 7 gr. de jaune Ciba = 21 % de la théorie et 11 gr. de jaune Höchst R = 24 % de la théorie. La présence de jaune Höchst R dans les essais ci-dessus s'explique de la façon suivante: Si l'on prépare le corps *Dessoulavy* par cuisson de l'indigo dans du chlorure de benzoyle, mais en faisant passer un fort courant d'oxygène, il se forme à côté du produit réactionnel, une certaine quantité de jaune Höchst R. Si l'on effectue l'opération en présence de poudre de cuivre, le corps *Dessoulavy* disparaît complètement et il se forme uniquement du jaune Höchst R. C'est probablement cette réaction qui accompagne la formation de jaune Ciba en présence d'oxygène. En résumé cette série d'essais semble justifier la proposition 3.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

153. Chemische Kampfstoffe II.
Lichtabsorption in Beziehung zur chemischen Konstitution¹⁾

von H. Mohler und J. Pólya.

(7. X. 36.)

In Fortsetzung der früheren Versuche²⁾ wurden die Substanzen möglichst weitgehend gereinigt und sämtliche Spektren noch einmal aufgenommen. Die Kurven sind in den Figuren 1—10 wiedergegeben³⁾. Als Ordinaten wurden die $\log \varepsilon$ -Werte

$$\left(\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \times \log \frac{I_0}{I}, c = \text{Mol/Liter}\right),$$

als Abszissen die Wellenlängen in $m\mu$ aufgetragen. Die neuen Kurven zeigen gegenüber den zuerst gemessenen nur kleine Unterschiede, die im wesentlichen in durch die weitergehende Reinigung der Substanzen bedingte Vertikalverschiebungen zum Ausdruck kommen. Einzelne Banden liessen sich besser auflösen. Der Spektralbereich wurde in einigen Fällen erweitert.

Im Nachstehenden wird versucht, eine chemische und zum Teil physikalische Diskussion der Kurven in Beziehung zur chemischen Konstitution zu geben.

¹⁾ Die Arbeit findet auch in der Monographie von H. Mohler über Lösungsspektren (Verlag G. Fischer, Jena) Berücksichtigung; s. a. Diss. Pólya, Zürich (1936).

²⁾ Vorläufige Mitteilung Helv. **19**, 283 (1936).

³⁾ Die Feinzeichnung der Kurven verdanken wir Herrn stud. chem. J. Sorge.

1. Bromaceton, Brommethyl-äthyl-keton und Aceton als Modellkörper¹⁾, Fig. 1.

Die Kurve von Aceton, nach einer Aufnahme von *H. Ley* und *B. Arends*¹⁾ wiedergegeben, zeigt bei 274,5 m μ eine sehr deutlich ausgebildete Absorptionsbande mit $\log \epsilon = 1,1$; das Minimum liegt bei 211,5 m μ ; von hier steigt die Absorptionskurve steil an, um

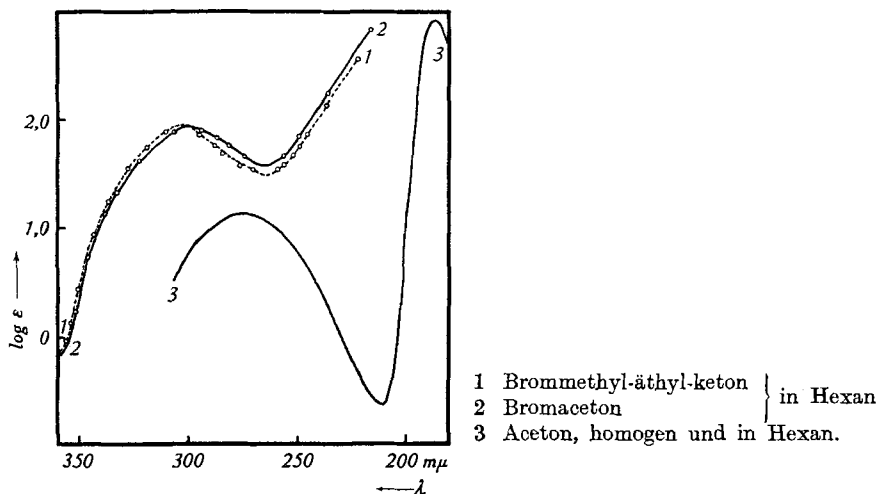


Fig. 1.

bei 187 m μ ($\log \epsilon \sim 2,95$) ein zweites Band erkennen zu lassen. Das langwelligere Band kommt zweifellos der Carbonylgruppe zu. So hatte schon *V. Henri*²⁾ sichergestellt, dass es, mehr oder weniger verschoben, in allen aliphatischen Ketonen, Aldehyden, allgemein in aliphatischen Carbonylverbindungen auftritt. Durch Anhäufung von Methyl in der Molekel wird die Absorption dieses Bandes unter Erhöhung der Extinktion nach Rot verschoben. *H. Ley* und *H. Wingchen*³⁾ fanden neuerdings, dass im Acetoxim dieses Band nicht mehr vorhanden ist, was als weiterer Beweis für dessen Zuordnung zum Carbonylchromophor zu betrachten ist. Nach *G. Scheibe*⁴⁾ wird die Absorption des Bandes in dipolartigen Lösungsmitteln mit wachsendem Dipolmoment nach Ultraviolett verschoben. Über die feinere physikalische Deutung der beiden Banden wurden von *J. Stark*⁵⁾, *G. Scheibe*⁶⁾, *K. L. Wolf*⁷⁾ und *H. Ley* und *B. Arends*⁸⁾ Theorien

¹⁾ *H. Ley* und *B. Arends*, Z. physikal. Ch. [B] **12**, 132 (1931).
²⁾ Etudes de Photochimie, Paris (1919).
³⁾ B. **67**, 501 (1934); s. a. *J. Meisenheimer* und *O. Dorner*, A. **502**, 158 (1933).
⁴⁾ B. **57**, 1330 (1924); **58**, 536 (1925); **59**, 1321, 2617 (1926); **60**, 1406 (1927).
⁵⁾ Jahrb. Rad. **9**, 23 (1912), durch 3.
⁶⁾ B. **59**, 1321 (1926); *G. Scheibe* und *C. F. Linström*, Z. physikal. Ch. [B]; **12**, 387 (1931); *G. Scheibe* und *H. Grieneisen*, ebenda **25**, 52 (1934).
⁷⁾ Z. physikal. Ch. [B] **2**, 39 (1929).
⁸⁾ *H. Ley* und *B. Arends*, Z. physikal. Ch. [B] **12**, 132 (1931).

entwickelt, ohne jedoch eine endgültige Abklärung der Verhältnisse zu geben. Da wir in unseren Messungen das *Schumann*-Ultraviolett nicht einbeziehen konnten und keine Dampfspektren aufnahmen, müssen wir auf eine physikalische Diskussion verzichten. Es sei hier lediglich noch festgehalten, dass nach Messungen von *G. Scheibe* mit *F. Riedel*¹⁾ im Hexamethyl-aceton beide Banden auftreten. Bei dieser Verbindung ist infolge des Ersatzes aller Wasserstoffatome des Acetons durch Methylgruppen eine Enolumlagerung unmöglich, so dass sicher steht, dass die Banden mit dem Carbonylchromophor und nicht mit der Enolform des Acetons zusammenhängen.

Betrachten wir nun anschliessend die Kurven von Bromaceton und Brommethyl-äthyl-keton, so fällt eine Ähnlichkeit mit den Absorptionsverhältnissen des Acetons sofort auf. Bromaceton zeigt ein Maximum bei 299 m μ ($\log \varepsilon = 1,90$), Brommethyl-äthyl-keton bei 300,5 m μ ($\log \varepsilon = 1,92$). Das Band ist also in beiden Fällen gegenüber Aceton nach Rot verschoben und wesentlich erhöht. Die Kurve von Bromaceton stimmt mit der Aufnahme von *W. Herold*²⁾ sehr gut überein. Die Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellen und die Extinktionserhöhung, die von *Herold* auch für Chlor- und Jodaceton festgestellt wurde, ist zweifellos auf die Halogensubstitution zurückzuführen; dieser Effekt nimmt für Halogene mit steigender Ordnungszahl des Substituenten zu. Die Absorption von Brommethyl-äthyl-keton ist gegenüber Bromaceton nur wenig nach Rot verschoben. Häufung von Methyl in dieser Molekel kommt durch die Anwesenheit von Brom mit seinem grossen Molekulargewicht weniger zur Geltung, besonders da durch den Halogeneinfluss eine bedeutende Verbreiterung der Bande auftritt³⁾. Die Minima bei 265 m μ beider Kurven sind gegenüber Aceton ebenfalls stark verflacht, und es kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob die Kurven hier gegeneinander verschoben sind. Nach dem Minimum zeigen beide Kurven einen deutlichen Aufstieg, der offenbar zu dem, dem Absorptionsband des Acetons bei 187 m μ entsprechenden, kurzwelligen Band führt, das wir jedoch mit unserer Apparatur nicht messen konnten.

Der kurzwellige Aufstieg der beiden Verbindungen zeigt nicht den gleichen Substitutionseffekt wie das langwellige Band. Hier verläuft die Kurve mit dem grösseren Molekulargewicht unterhalb der Kurve mit dem kleineren Molekulargewicht. Es sei allerdings bemerkt, dass die Versuchsfehler in diesem Spektralgebiet ziemlich gross sind.

¹⁾ *F. Riedel*, Diss. Erlangen (1928).

²⁾ *Z. physikal. Ch.* [B] **18**, 265 (1932).

³⁾ *P. Ramart-Lucas*, *Structures des molécules et spectres d'absorption*, *Traité de Chimie organique* **2**, Paris (1934).

2. Acetophenon (Modellkörper), ω -Chlor-acetophenon, ω -Brom-acetophenon, Fig. 2.

Zur Erleichterung der Diskussion teilen wir die Absorptionsgebiete in Anlehnung an andere Autoren¹⁾ in drei Hauptteile ein: I bei $\sim 330\text{ m}\mu$, II bei $\sim 280\text{ m}\mu$ und III bei $\sim 240\text{ m}\mu$. Einzelne dieser Hauptgebiete lassen sich weiter unterteilen.

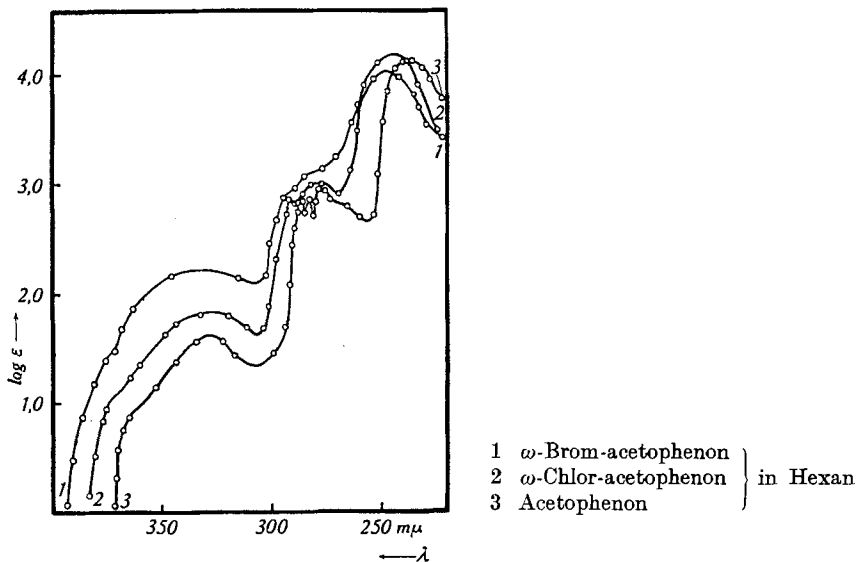


Fig. 2.

Bandengebiet I ($\sim 330\text{ m}\mu$). Alle drei Kurven besitzen in diesem Gebiete ein breites Band mit einer Ausbuchtung bei $\sim 370\text{ m}\mu$. Das Maximum der Bande für Acetophenon (1) liegt bei $328\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 1,58$), für Chlor-acetophenon (2) bei $329\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 1,83$) und für Brom-acetophenon (3) bei $330,5\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 2,20$). Ausbuchtungen treten bei $365\text{ m}\mu$ (1), bei $370\text{ m}\mu$ (2) und bei $372,5\text{ m}\mu$ (3) auf. Das Hauptband dieses Absorptionsgebietes kommt dem Carbonylchromophor zu. Den Beweis im Falle des Acetophenons lieferten *H. Ley* und *H. Wingchen*¹⁾ durch Oximierung. Im Acetophenon-oxim ist diese Bande (im Gegensatz zu den Banden der Gruppen II und III) verschwunden. In Analogie dazu sind die Banden der Verbindungen (2) und (3) ebenfalls dem Carbonylchromophor zuzuordnen. Es ist daher zu diskutieren, ob die beim Aceton festgelegten Gesetzmässigkeiten sich auf diese Verbindungen übertragen lassen. Zunächst ist gegenüber Bromaceton und Brommethyl-äthyl-keton eine grössere Verflachung dieser Bande zu beobachten, die auf die durch den Eintritt des Phenylrestes in die Molekel noch grösser gewordene

¹⁾ B. 67, 501 (1934).

Belastung des Carbonylchromophors zurückzuführen ist. Die Rotverschiebung von Acetophenon zu Chlor- bzw. Brom-acetophenon ist daher geringer als die von Aceton zu Bromaceton bzw. Brommethyläthylketon. Hingegen tritt die durch die Halogensubstitution verursachte Erhöhung der Extinktion sehr deutlich hervor.

Die Ausbuchtung bei $370\text{ m}\mu$ wurde im Acetophenon bereits von *W. Herold*¹⁾ beobachtet, aber nicht weiter diskutiert. Sie lässt sich zwanglos mit der von *V. Henri*²⁾ bei aliphatischen Aldehyden und Ketonen beobachteten Ausbuchtung identifizieren. Für Aceton (homogen) fand *V. Henri* das Band bei $\sim 360\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = -3,7$), während von *S. A. Schou*³⁾ die Lage des Bandes für Acetaldehyd in Hexan bei $330\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = +0,2$) festgelegt wurde. In den drei hier in Frage stehenden Körpern ist die Ausbuchtung von (1) zu (3) nach Rot verschoben. Die bathochrome Wirkung der Halogensubstitution tritt jedoch, den Verhältnissen bei der Hauptbande entsprechend, nur sehr schwach in Erscheinung. Dagegen ist die Erhöhung der Extinktion sehr stark, wenn auch nicht in dem Masse wie bei der Hauptbande. Mit dem Übergang von (2) zu (3) wird die Ausbuchtung deutlicher gegenüber (1) und nach längeren Wellen verbreitert.

Die Vorbande ist für das Zustandekommen der Farbe der Diketone, z. B. Diacetyl⁴⁾, wichtig. Gegenüber Aceton ist sie hier bedeutend verstärkt ($\log \varepsilon \sim 1,1$) und in der für die drei untersuchten Acetophenonderivate festgestellten Größenordnung.

Bandengebiet II ($\sim 280\text{ m}\mu$). Dieses Absorptionsgebiet wurde im Falle des Acetophenons von *G. Scheibe*⁵⁾ dem Benzol zugeordnet, da die Hauptbande in Hexan eine mit der Feinstruktur des Benzols in Zusammenhang zu bringende Teilbande erkennen liess. Durch unsere Messungen wurde die Bande noch weiter aufgelöst. Das erste schwache Teilband finden wir bei $286\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 2,86$), die zweite ausserordentlich feine Bande, die hier neu auftritt, bei $282\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon \sim 2,8$). Die breiteste Bande befindet sich bei $277\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon \sim 2,97$). Bei $\sim 270\text{ m}\mu$ tritt eine Inflexion auf ($\log \varepsilon \sim 2,8$). Die Auffassung von *Scheibe* erfährt also durch die weitere Auflösung dieses Bandengebietes eine Erhärtung⁶⁾.

Wir gehen nun einen Schritt weiter und bringen die Teilbanden mit den langwelligen Benzolbanden in Zusammenhang. Hierfür sind Messungen anderer Autoren, z. B. von *K. L. Wolf* und *W. Herold*⁷⁾

¹⁾ Z. physikal. Ch. [B] **18**, 265 (1932).

²⁾ Etudes de Photochimie, Paris (1919).

³⁾ J. chim. phys. **26**, 1 (1929).

⁴⁾ L. Light, Z. physikal. Ch. **122**, 414 (1926).

⁵⁾ B. **59**, 2617 (1926).

⁶⁾ s. a. Arbeiten von *P. Ramart-Lucas* über Acetophenonhomologe (loc. cit.).

⁷⁾ Z. physikal. Ch. [B] **13**, 201 (1931).

und von *M. Pestemer* und *O. Gübitz*¹⁾ an Benzolderivaten wichtig. Sie fanden übereinstimmend, dass die langwelligste Benzolbande bei der Substitution der „Verwaschung“ am längsten widersteht, eine starke Erhöhung erfährt und nach Rot verschoben wird. Da nach *Pestemer* und *Gübitz* diese Bande auch keinem Lösungsmiteleinfluss ausgesetzt, gegen die Wirkung von Dipolen also geschützt ist, scheint nach diesen Autoren wahrscheinlich, dass das Band durch Überlagerung einer Kernschwingung entsteht, die in unmittelbarer Nähe des Substituenten vor sich geht. Diese Kernschwingung würde also durch den Substituenten wohl stark beeinflusst, andererseits aber gegen die Dipolwirkung abgeschirmt. Auch im Fall der ersten Teilbande des Acetophenons im Absorptionsgebiet II beobachten wir eine starke Erhöhung der Extinktion und eine deutliche Rotverschiebung ($\sim 30 \text{ m}\mu$). Der Schluss ist daher zwingend, diese Teilbande auch hier mit der langwelligsten Benzolbande zu identifizieren.

Die Verhältnisse dieser Teilbande sind in Fig. 3 gemeinsam mit den Benzol-, Benzylcyanid- und Benzylalkoholkurven zusammengestellt. Deutlich sieht man das rasche Ansteigen der langwelligsten Benzolbande bei Benzylcyanid und Benzylalkohol. Während aber Benzylcyanid die folgenden Teilbanden mehrheitlich

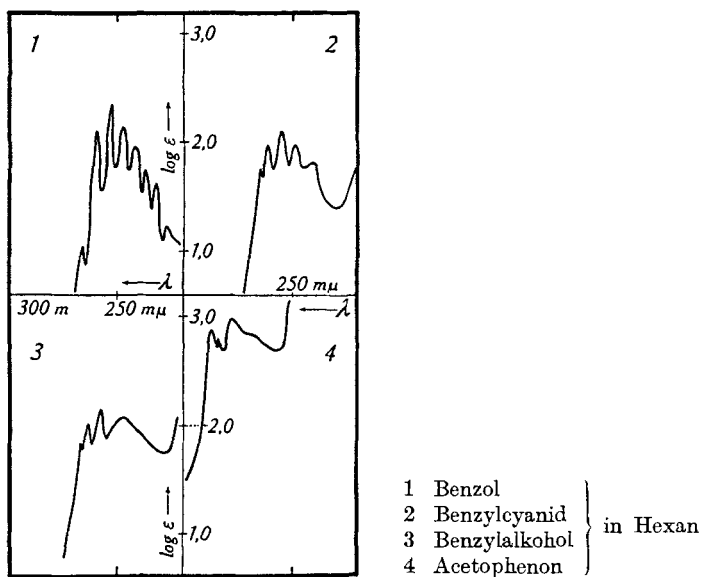


Fig. 3.

gleich dem Benzol noch deutlich aufweist, ist dies beim Benzylalkohol nur noch zum Teil der Fall; hier sind einige kurzwelligere

¹⁾ M. 64, 426 (1934).

Teilbanden zu einem breiten Band verwaschen. Die Übereinstimmung dieser verwaschenen Bande mit dem entsprechenden breiten Band des Acetophenons bei $277\text{ m}\mu$ ist auffällig; sie ist daher offenbar ebenfalls durch Verschmelzung von Benzolteilbanden entstanden. Das verbleibende schmale Band dürfte gleichfalls eine Benzolteilbande sein, wahrscheinlich das zweite langwellige Band.

Bei den beiden Halogenderivaten des Acetophenons beobachten wir mit steigendem Effekt beim Übergang von (2) zu (3) Rotverschiebung, Extinktionserhöhung und Verschmelzung der Teilbanden. Bei der Chlorverbindung tritt wie beim Benzol eine teilweise Feinstruktur noch in Erscheinung, während in der Bromverbindung nicht nur die Feinstruktur verschwunden ist, man kann sogar an Stelle der Teilbanden nur noch zwei Inflexionen beobachten, wovon die langwellige nur schwach ausgebildet ist. Durch Einführen von Halogenen, die als stark negative Substituenten anzusprechen sind, wird die homöopolare C—C-Bindung fortschreitend polarisiert, was eine teilweise Lockerung der Kernelektronen im Gefolge hat. Dadurch findet eine Verringerung des Sättigungszustandes statt, und dementsprechend ist für den Elektronenhub eine kleinere Energie, d. h. Absorption bei längeren Wellen nötig. Die Verwaschung der Banden kann durch die von (1) zu (2) bzw. (3) fortschreitende Belastung und den stärkeren Ausgleich der Frequenzen der Oszillatoren des Benzolkerns erklärt werden¹⁾²⁾.

Bandengebiet III ($\sim 240\text{ m}\mu$). In diesem Gebiet besitzen alle drei Körper ein deutlich ausgeprägtes Absorptionsband, das für (1) bei $238\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,14$), für (2) bei $246\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,20$) und für (3) bei $247\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,03$) liegt. Bezüglich der Zuordnung dieses Bandes bei Acetophenon, Benzophenon und ähnlichen Verbindungen stehen verschiedene Ansichten sich gegenüber. Nach *G. Scheibe*³⁾ ist es ein Benzolband. Nach *A. Burawoy*⁴⁾ handelt es sich um ein K-Band (Band eines konjugierten Systemes, $\log \varepsilon > 3,6$). Nach *H. Ley* und *H. Wingchen*⁵⁾ könnte man sich der Auffassung von *Burawoy* anschliessen, sofern diese Bande in einem nichtkonjugierten System, z. B. Dibenzyl-ke-ton, einen andern Lösungsmittel-effekt als Acetophenon ergeben würde. Versuche dieser Autoren ergaben jedoch kein eindeutiges Resultat, so dass die Frage nach der Zuordnung dieses Bandes noch offensteht. Zweifellos hängt es mit dem Benzol zusammen, wobei aber noch nicht entschieden ist, welche Rolle die Konjugation spielt.

Vergleichen wir nach dieser allgemeinen Diskussion die speziellen Verhältnisse der beiden Halogenverbindungen in Beziehung

¹⁾ Z. physikal. Ch. [B] **13**, 201 (1931).

²⁾ *H. Ley* und *B. Arends*, Z. physikal. Ch. [B] **17**, 177 (1932).

³⁾ B. **59**, 2617 (1926).

⁴⁾ B. **63**, 3155 (1930).

⁵⁾ B. **67**, 501 (1934).

zu Acetophenon, so finden wir die durch die Halogensubstitution verursachte Rotverschiebung, wobei Unterschiede zwischen (2) und (3) nicht sicher festgestellt worden sind. Die Extinktion von (2) ist gegenüber Acetophenon leicht erhöht, dagegen ist sie bei (3) nicht nur in bezug auf (2), sondern auch hinsichtlich (1) erniedrigt. In den andern Absorptionsgebieten konnten wir den gegenteiligen Effekt beobachten. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Absorptionsverhältnisse hier weniger eindeutig sind als in den übrigen Gebieten, und dadurch wird die Schwierigkeit erklärt, die Versuchen der Zuordnung dieser Bande entgegensteht.

3. Benzylcyanid, Benzylchlorid, Benzylbromid, Xylylbromid und α -Brom-benzylcyanid, Fig. 4.

Die genetischen Verhältnisse sind bei diesen Verbindungen nicht so eindeutig wie in den beiden vorher diskutierten Körpergruppen. Spektroskopisch liegt insofern eine engere Verwandtschaft vor, als allen fünf Verbindungen die gleiche Grundsubstanz als Chromophor zukommt.

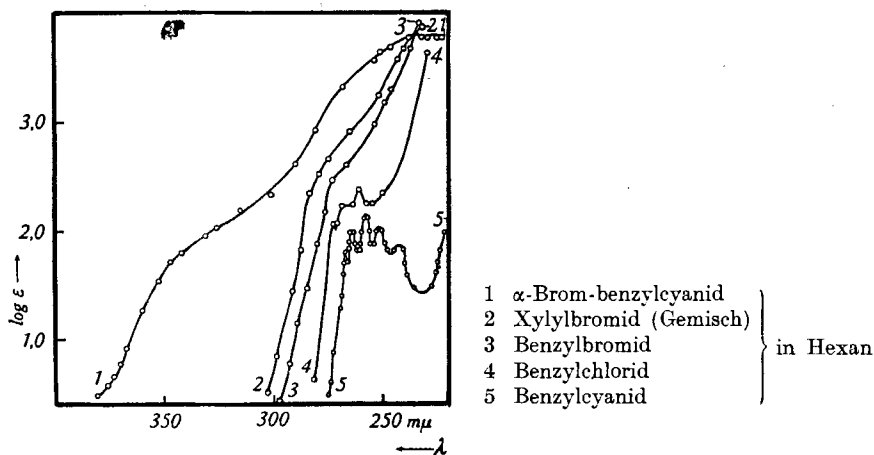


Fig. 4.

Im Benzylcyanid ist der Benzolhabitus deutlich zu erkennen. Das langwelligste Band (A) ist gegenüber Benzol nicht merklich verschoben, aber beträchtlich erhöht¹⁾. Die Banden B, C und D zeigen neben Rotverschiebung Erniedrigung der Extinktionshöhen; D ist zudem etwas verbreitert. Die zusammengehörigen λ - und $\log \epsilon$ -Werte für Benzol, Benzylcyanid und Benzylchlorid sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ Mit A ist die langwelligste Bande, mit B, C und D sind die folgenden Banden bezeichnet.

	Benzol		Benzylcyanid		Benzylchlorid	
	λ	$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$	λ	$\log \varepsilon$
A	266 m μ	1,07	267 m μ	1,81	271,5 m μ	2,09
B	259 „	2,11	264 „	2,01	265 „	2,26
C	253,5 „	2,36	257 „	2,14	260 „	2,40
D	247 „	2,16	251,5 „	2,00	256,5 „	2,28

Für Benzylcyanid findet man bei ~ 240 m μ ($\log \varepsilon = 1,84$) eine weitere breite Bande, die durch Verwaschung der übrigen Benzolbanden in diesem Gebiet entstanden sein dürfte. Schliesslich ist noch ein breites, gegenüber Benzol erhöhtes Minimum zu erkennen (bei ~ 230 m μ , $\log \varepsilon = 1,40$).

Die Erhöhung des ersten Benzolbandes ist auf den oben bereits erwähnten Substitutionseffekt zurückzuführen, im übrigen kann es wie die andern Banden entsprechend dem Benzol als Schwingungsband gedeutet werden, dem ein Elektronsprung überlagert ist. Die Banden sind erwartungsgemäss mehr oder weniger nach Rot verschoben, zum Teil verbreitert und verwaschen.

Die Erniedrigung der Extinktionshöhe der übrigen Banden bedarf noch einer Erklärung. Augenfällig hängt der Effekt mit der Einführung einer $-\text{CH}_2\text{CN}$ -Gruppe in den Benzolkern zusammen. Da aber die Substitution mit $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{J}$ ¹⁾ und $-\text{CH}_3$ ²⁾ eine Extinktionserhöhung verursacht, während $-\text{CH}_2\text{OH}$ wiederum erniedrigt, kann die Erscheinung nicht mit der Molekelvergrösserung erklärt werden. Mutmasslich spielen hier die Restvalenzen des Stickstoffes eine Rolle. Es ist denkbar, dass durch die Restvalenzkräfte gewisse Kernelektronen des Benzolringes unter Umständen stärker gebunden werden³⁾. Führt man in die CH_2CN -Gruppe ein Bromatom ein (α -Brom-benzylcyanid), so erfolgt eine beträchtliche Erhöhung der Extinktion und Rotverschiebung, die mit derjenigen des Benzylbromids verglichen werden kann. Durch die Einführung von Brom in die α -Stellung wird dieses Kohlenstoffatom infolge der beiden negativen Substituenten stark belastet und ungesättigt. Chemisch kommt dies durch eine grössere Unbeständigkeit des Brom-benzylcyanids gegenüber Benzylbromid (Hitze, Alkali) zum Ausdruck. Durch die Erhöhung der Ungesättigtheit ist nach den von *V. Henri*⁴⁾ und *H. Staudinger*⁵⁾ aufgestellten, allerdings nicht allgemein gültigen⁶⁾ Gesetzmässigkeiten die Rotverschiebung erklärt.

¹⁾ *A. Hillmer* und *E. Pärsch*, Z. physikal. Ch. [A] **161**, 46 und 58 (1932).

²⁾ Z. physikal. Ch. [B] **13**, 201 (1931).

³⁾ Ähnliches wurde von *P. Ramart-Lucas*, ⁶⁾, s. u., festgestellt.

⁴⁾ Etudes de Photochimie, Paris (1919).

⁵⁾ A. **384**, 45 (1911).

⁶⁾ *P. Ramart-Lucas*, Structures des molécules et spectres d'absorption, Traité de Chimie organique **2**, Paris (1934).

Die grössere Labilität und das spektroskopische Verhalten des Brombenzylecyanids kann auch dadurch verursacht sein, dass die Restvalenzen des Stickstoffes, die im Benzylecyanid eine Festigung gewisser Kernelektronen bewirken können, im Fall der ersteren Verbindung anders beansprucht sind.

Auch im Benzylchlorid ist Feinstruktur noch zu erkennen, zwar weniger scharf ausgeprägt als im Benzylecyanid, jedoch sind die Extinktionswerte höher; sie übertreffen sogar die Benzolabsorption. Die erste Bande ist stark nach Rot verschoben und deutlich erhöht. Von den übrigen Banden ist nur noch C sehr deutlich ausgebildet. B ist stark verbreitert und D kaum mehr festzustellen. Hernach steigt die Kurve stark an.

Während beim Benzylecyanid eine Deformation der Benzolbanden noch wenig in Erscheinung trat, ist sie im Benzylchlorid stark fortgeschritten, und bei Benzylbromid und Xylylbromid ist im untersuchten Spektralgebiet keine Oszillationsstruktur mehr zu erkennen. Wir finden lediglich noch schwache Inflexionen bei $\sim 270 \text{ m}\mu$, d. h. im Gebiet des langwelligsten Benzolbandes; eine noch schwächere Inflexion ist bei $\sim 235 \text{ m}\mu$ zu beobachten.

Die Absorption des Xylylbromids ist entsprechend dem Molekulargewicht dieser Verbindung wenig erhöht und etwas nach Rot verschoben. Bei $235 \text{ m}\mu$ überschneiden sich die beiden Kurven; die dort auftretenden Unterschiede liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen.

Auffällig sind bei diesen Verbindungen die Unterschiede im spektroskopischen Verhalten gegenüber kernhalogenierten Benzolhomologen, z. B. Halogentoluolen und -xylole. Diese Verbindungen lassen nach Messungen von *K. L. Wolf* und *W. Herold*¹⁾ und *H. Conrad-Billroth*²⁾ deutlich Oszillationsfeinstruktur erkennen. Bereits beim Übergang von Toluöl zu Chlortoluöl wird die Extinktion merklich erhöht, mehr noch bei Halogenxylole. Aber selbst in Bromxylole tritt immer noch Oszillationsfeinstruktur auf, die nur in den entsprechenden Jodverbindungen allmählich verschwindet. Die Extinktionen bewegen sich in der Grössenordnung der für Benzylbromid und Xylylbromid festgestellten Werte. Die Erhöhung der Extinktion wird durch Betrachtung der Absorptionsverhältnisse bei Benzylchlorid noch besser verständlich.

Das Verschwinden der Oszillationsfeinstruktur durch Belastung des Benzolkernes mit Halogen in einer Seitenkette haben wir am Beispiel der Acetophenongruppe bereits gesehen. Die charakteristische Partie (Absorptionsgebiet II) dieser Kurven ist auf Fig. 5 dargestellt. Man erkennt deutlich, wie die Grundkurve (Acetophenon)

¹⁾ Z. physikal. Ch. [B] **13**, 201 (1931).

²⁾ Z. physikal. Ch. [B] **25**, 139, 217 (1934); ebenda **29**, 170 (1935).

sich langsam aufrichtet. Beim Brom-acetophenon haben wir es schon mit einem Kurventyp zu tun, der an die Kurven des Benzylbromids und Xylylbromids erinnert. Beim Betrachten des Kurvenanstieges gegen das Absorptionsgebiet III beobachtet man, dass die kurzwellige Bande bei der Substitution viel stärker nach Rot verschoben wird als das Bandensystem im zweiten Absorptionsgebiet; dadurch wird der ansteigende Kurvenast immer mehr emporgerichtet. Nehmen wir bei den in Diskussion stehenden Verbindungen an, dass die erste Inflexion dem Absorptionsgebiet II und die zweite, schwach auftretende Inflexion dem zweiten Benzolband zukomme, so hätten wir durch die Verhältnisse in der Acetophenongruppe auch eine Erklärung für die Absorption von Benzylbromid und Xylylbromid in diesem Spektralbereiche. Die ausführliche Diskussion über Extinktionserhöhungen, Bandenverschiebung und Verschmelzung erfolgte bereits bei der Behandlung dieser Körperklasse.

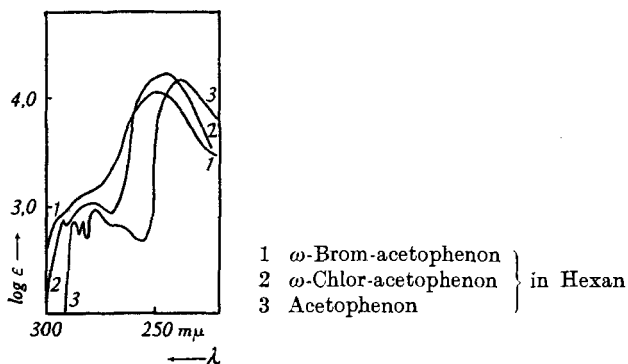


Fig. 5.

Die Erklärung für die sehr starke Rotverschiebung der Farbkurve von Brom-benzylcyanid wurde im Zusammenhang mit der Besprechung der Absorptionsverhältnisse beim Benzylcyanid gegeben. Für die Extinktionserhöhung, das Verschwinden der Feinstruktur und den allgemeinen Kurvenverlauf gilt das für Benzylbromid und Xylylbromid Gesagte.

Neu tritt hier ein breites Bandensystem auf, das drei Teilbanden erkennen lässt, die bei $235\text{ m}\mu$, $227,5\text{ m}\mu$ und $222\text{ m}\mu$ liegen; $\log \epsilon$ beträgt für alle drei Teilbanden 3,82. Lage und Form dieses Bandensystems legen dessen Identifizierung mit dem kurzwelligen Bandensystem des Benzols nahe.

4. *Arsenrichlorid (Modellkörper), Äthyl-arsin-dichlorid, Lewisite I, II und III, Fig. 6.*

Die Absorption dieser Körper ist weniger charakteristisch als die der bereits besprochenen Verbindungen. Immerhin sind noch

deutlich Inflexionen zu erkennen. Die Absorption beginnt bei $\sim 310 \text{ m}\mu$, steigt über eine bei $\sim 270 \text{ m}\mu$ liegende Inflexion steil an, um bei $\sim 240 \text{ m}\mu$ einen konvergent-vertikalen Verlauf zu zeigen. Die Inflexion scheint mit der Anwesenheit des Arsens in der Molekel zusammenzuhängen. In Arsen-trichlorid und Äthyl-arsin-dichlorid, die frei von Doppelbindungen sind, ist die Inflexion unscharf, bei den Lewisiten jedoch sehr deutlich ausgebildet. Die Ausprägung der Inflexion nimmt mit steigender Anzahl der Doppelbindungen zu.

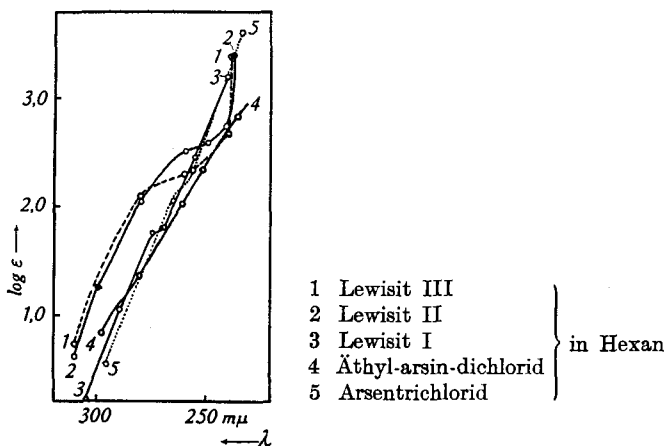


Fig. 6.

5. Clark I und II, Phenarsazin-chlorid, Fig. 7.

Wir betrachten zuerst die Kurven von Clark I und Clark II. Die chemische Verwandtschaft dieser beiden Stoffe kommt auch absorptionsspektrographisch zum Ausdruck. Gemeinsam sind drei Inflexionsgebiete, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

	I		II		III	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
Clark I	350 $\text{m}\mu$	1,42	$\sim 290 \text{ m}\mu$	2,8	$\sim 245 \text{ m}\mu$	3,4
Clark II	340 „	0,67	~ 290 „	2,0	~ 260 „	3,2

Bei Clark II findet man eine sehr schmale Bande bei $273 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,15$), die durch Form und Lage dem ersten Benzolband zuzuschreiben ist. Sie tritt bei Clark I nicht mehr auf. Auch im übrigen ist der Kurvenverlauf in jenem Gebiet weniger differenziert als bei Clark II. Beim Paar Benzylcyanid-Benzylchlorid sind wir auf ähnliche Verhältnisse gestossen. Die Inflexionen in diesem Gebiet dürften ebenfalls dem Benzolkern zukommen. Gegenüber Diphenylmethan¹⁾, das Feinstruktur noch erkennen lässt, ist dieses

¹⁾ W. R. Orndorff und Mitarbeiter, Am. Soc. 47, 2767 (1925); 49, 1541 (1927).

Absorptionsgebiet erhöht, nach Rot verschoben und lässt nur noch beim Clark II schwach ausgeprägte Feinstruktur erkennen.

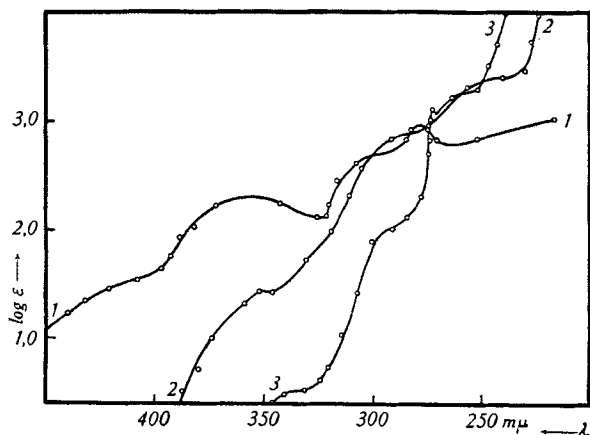


Fig. 7.

- | | |
|-----------------------|------------|
| 1 Phenarsazin-chlorid | } in Hexan |
| 2 Clark I | |
| 3 Clark II | |

Die Absorptionsgebiete I und II können nicht dem Benzolkern als solchem und auch nicht dem Effekt zweier Benzolkerne, ebenso wenig dem Chlor zugeschrieben werden, da Diphenylmethan, Triphenylmethan, Triphenylcarbinol und Triphenylmethyl-chlorid nicht wesentlich langwelliger absorbieren als das langwelligste Benzolband. Die Absorption in diesem Gebiet kann nur einem neuen System, nämlich der Arsin- oder Diphenylarsingruppe zukommen.

Am Beispiel der Lewisite haben wir gesehen, dass selbst mit Doppelbindungen und Halogen stark belastetes dreiwertiges Arsen keine Absorption im langwelligsten Ultraviolett oder gar im sichtbaren Spektralbereich aufweist, so dass das Absorptionsgebiet I nur der Diphenylarsingruppe zukommen kann. Eine Erhärtung findet diese Annahme durch die erhöhte Extinktion und Rotverschiebung des Clark I gegenüber Clark II, indem Chlor stärker bathochrom wirkt als die CN-Gruppe.

Höhe und spektrale Lage der Inflexionen II stimmen in der Größenordnung mit den Inflexionen der Lewisite bzw. des Arsen-trichlorids überein. Sie sind um etwa 20 mμ nach Rot verschoben. Die Clark I-Inflexion ist gegenüber Lewisit II, das am besten mit diesen Körpern verglichen werden kann, erhöht, Clark II dagegen erniedrigt. Die Parallele zu Benzylchlorid und Benzylcyanid sei an dieser Stelle hervorgehoben.

Adamsit lässt nach einer flachen wenig deutlich ausgeprägten Vorbande ebenfalls drei Absorptionsgebiete erkennen. I ist eine

breite Bande bei $356\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 2,30$), II eine wenig scharfe Inflexion bei $300\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 2,7$) und III ein gut ausgebildetes Band bei $277,5\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 2,96$). Die erste Bande kann ohne weiteres mit den Banden I von Clark I und II in Zusammenhang gebracht werden. Erhöhung, Verbreiterung und Rotverschiebung sind wohl auf den Ringschluss mit Stickstoff zurückzuführen. Beispielsweise zeigt Anilin¹⁾ starke Erhöhung der Extinktion, Rotverschiebung und Verbreiterung der Bande gegenüber Benzol. Pyridin zeigt ebenfalls Erhöhung und Verbreiterung²⁾. Dieselben Erscheinungen wurden bei Benzylamin³⁾ beobachtet. Scheidet man aus Adamsit die AsCl-Gruppe aus, so verbleibt Diphenylamin, das in Hexan nur ein breites, hohes Band bei $\sim 280\text{ m}\mu$ besitzt und einen ähnlichen spektralen Habitus aufweist wie das Anilinspektrum⁴⁾.

Die Inflexion des II-Absorptionsgebietes ($\sim 300\text{ m}\mu$) findet sich in Verbindung mit der Bande III ($\sim 277\text{ m}\mu$). Auch in andern Körpern, in denen zwischen zwei Benzolkernen durch heterogene Atome (N, S, O) oder andere Chromophore (CO) ein Ring oder Ringe gebildet werden, findet man ein ähnliches Verhalten. Als Beispiele seien erwähnt Eosin spritlöslich, Eosin wasserlöslich, Alizarinblau, Indigotin⁵⁾. Es ist daher möglich, dass dieses doppelte Bandensystem mit solchen heterocyclischen Ringsystemen in Verbindung zu bringen ist.

6. *Lost und als Modellkörper Schwefelwasserstoff, Äthylmercaptan und Diäthylsulfid*⁶⁾, Fig. 8.

Lost ist die einzige hier untersuchte schwefelhaltige Verbindung. Sie wird daher für sich betrachtet. Die Form der Kurve von Lost ist wenig spezifisch. Die Absorption beginnt bei $\sim 250\text{ m}\mu$, steigt steil an, um über $\log \varepsilon = 2,2$ eine Inflexion oder Bande anzudeuten. Der Verlauf der Kurve ist ähnlich dem Schwefelwasserstoff in Hexan, der von *H. Ley* und *B. Arends*⁶⁾ gemessen wurde. Diese Autoren, die mit einer Fluoritoptik arbeiteten, stellten bei $\sim 190\text{ m}\mu$ ein deutliches Band fest. Äthylmercaptan und Diäthylsulfid, von den gleichen Autoren gemessen, zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf. Äthylmercaptan lässt im Wendepunkt der Lostkurve ($\sim 220\text{ m}\mu$) eine deutliche Inflexion erkennen, die zu einer Bande überleitet. Man kann daher annehmen, dass auch Lost im kurzwelligen Ultraviolett eine Absorptionsbande besitzt.

¹⁾ *K. L. Wolf* und *W. Herold*, Z. physikal. Ch. [B] **13**, 201 (1931).

²⁾ *H. Hünecke*, B. **60**, 1451 (1927).

³⁾ *H. Ley* und *F. Volbert*, B. **59**, 2119 (1926).

⁴⁾ *A. Castille*, Bull. Soc. chim. belg. **36**, 292 (1927), durch Tabl. ann. VIII, 1317 (1932).

⁵⁾ *H. Mohler* und *H. Forster*, noch nicht veröffentlicht.

⁶⁾ *H. Ley* und *B. Arends*, Z. physikal. Ch. [B] **15**, 311 (1932).

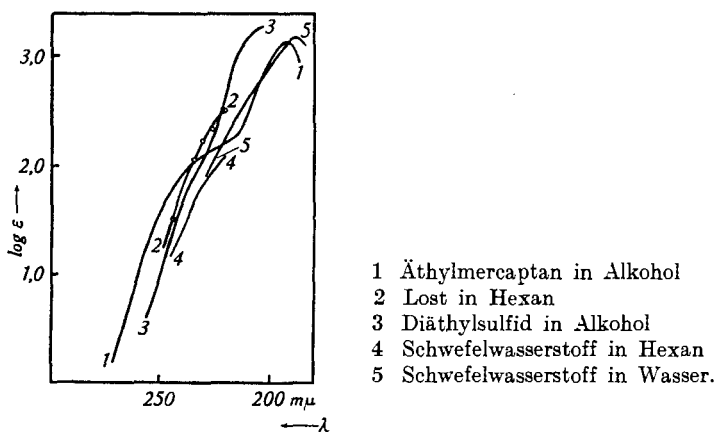


Fig. 8.

7. Chlorameisensäure-methylester und Perstoff, Fig. 9.

Die Absorptionskurven von Chlorameisensäure-methylester und Perstoff sind einander ähnlich. Beide beginnen flach, zeigen einen Knickpunkt und steigen dann steil an. Die Lagen der Knickpunkte sind für Perstoff 257 m μ ($\log \epsilon = -0,66$), für Chlorameisensäure-methylester 248 m μ ($\log \epsilon = -0,90$). Perstoff absorbiert entsprechend seinem höheren Chlorgehalte langwelliger und stärker als die an Chlor ärmere verwandte Verbindung. Charakteristisch ist in beiden Fällen der deutliche Knickpunkt. Vergleicht man die Absorption mit der der Ameisensäure, so findet man an Stelle des Knickpunktes eine deutliche Bande¹⁾, die für die carboxylhaltigen Verbindungen charakteristisch ist. Natriumformiat dagegen zeigt dieses

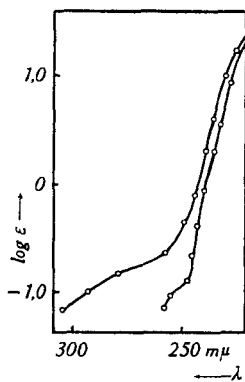


Fig. 9.

Band nicht mehr, sondern nur einen schwachen Knick. Es ist nun auffällig, dass die beiden in Frage stehenden Substanzen nicht wie Ameisensäure, sondern wie Natriumformiat absorbieren. Da beim Übergang von höheren aliphatischen Säuren zu Estern bzw. halogenierten Säuren derartige tiefgreifende Änderungen im Absorptionsverhalten nicht auftreten, müssen sie durch die auch im chemischen Verhalten der Ameisensäure zum Ausdruck kommenden konstitutionellen Sonderheiten dieser Säure bedingt sein.

Fassen wir diesen Knickpunkt als Andeutung einer Bande auf, wie sie beispielsweise von V. Henri²⁾ für verschiedene Säuren beobachtet wurde, so hätten wir bei diesen beiden Verbindungen den

¹⁾ H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. [B] 17, 177 (1932).

²⁾ Etudes de Photochimie, Paris (1919).

in dieser Arbeit wiederholt diskutierten Halogenierungseffekt mit einer starken Verbreiterung der Bande erneut vor uns.

8. Chlorpikrin, Fig. 10.

Die Kurve von Chlorpikrin zeigt ein breites Band bei $276\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,72$) und ein scharfes Minimum bei $250\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,34$), dann steigt die Kurve steil an. Diese Bande dürfte der NO_2 -Gruppe zuzuordnen sein. Hierfür sprechen die Absorptionskurven der Nitromethane¹⁾, der Salpetersäure und der Nitrate²⁾. Chlorpikrin zeigt vor allem mit den letzteren in Form und Lage der Kurve weitgehende Ähnlichkeit im spektroskopischen Verhalten.

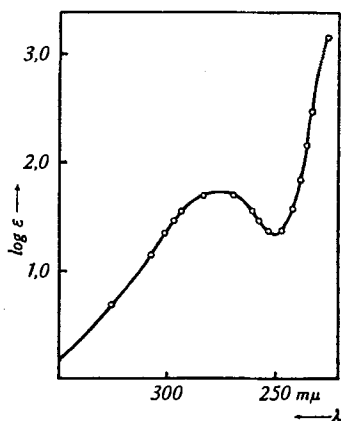


Fig. 10.

Chlorpikrin in Hexan.

Für das wohlwollende Interesse, das Herr Prof. Dr. A. Guyer dieser Arbeit entgegenbrachte, danken wir auch an dieser Stelle bestens.

Experimenteller Teil.

Bromaceton (*Stoltzenberg*) wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sdp._{10mm} $35\text{--}36^\circ$, Sdp._{22mm} 42° . Das farblose Destillat wurde mit ausgeglühtem Magnesiumoxyd stabilisiert.

Brommethyl-äthyl-keton (*Stoltzenberg*) wurde zweimal im Vakuum destilliert, Sdp._{18mm} 39° , Sdp._{22mm} 43° . Der Mikrosiedepunkt³⁾ bei 722 mm betrug 140° . Danach lag $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ (1-Brom-butan-2-on) vor, das nach der Literatur⁴⁾ bei $145\text{--}146^\circ$ siedet, im Gegensatz zum isomeren $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{BrCH}_3$, dessen Siedepunkt bei $133\text{--}134^\circ$ liegt. Das farblose Destillat wurde mit Magnesiumoxyd stabilisiert.

Acetophenon (*Kahlbaum*) purissimum wurde bei 722 mm destilliert, Sdp. 198° . d_{23}° 1,0293.

¹⁾ A. Hantzsch, B. **40**, 1533 (1907).

²⁾ H. v. Halban und E. Eisenbrand, Z. physikal. Ch. **132**, 401 (1928).

³⁾ F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, München (1926).

⁴⁾ L. van Reymenant, Acad. Roy. belg. **1900**, 724, durch C. **1901**. I. 95.

ω -Chlor-acetophenon, Präparate von *Kahlbaum* und *Stoltzenberg*. Beide Produkte wurden aus 96-proz. Alkohol je dreimal umkrystallisiert und lieferten bis 5 cm lange Nadeln. Smp. 58,5°.

ω -Brom-acetophenon (*Kahlbaum*) wurde aus 96-proz. Alkohol und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Smp. 51°.

Benzylalkohol lag sehr rein vor. Mikrosiedepunkt bei 730 mm 201°.

Benzylcyanid (*Siegfried*) wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sdp. _{22 mm} 97°.

Benzylchlorid wurde von *Schuchardt* reinst geliefert. Sdp. _{730 mm} 172°.

Benzylbromid (*Siegfried*) wurde dreimal destilliert. Sdp. _{712 mm} 192°. Mikrosiedepunkt bei 718 mm 192°. Erstarrungspunkt -3° bis -4°.

Xylylbromid. Es lag ein technisches Gemisch (*Stoltzenberg*) vor, das im Vakuum destilliert wurde. Die konstant siedende Fraktion bei 20 mm und 106° gelangte zur Aufnahme. Mikrosiedepunkt bei 720 mm 212°.

Brom-benzylcyanid. Dunkelorange-rotes Produkt von *Stoltzenberg*, das im Ultraviolett dunkelolivgrün fluoreszierte. Etwa 10 g wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Hexan geschüttelt und stehengelassen. Die gesättigte Hexanlösung wurde im Scheidetrichter vom Ungelösten getrennt. Das Hexan wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur entfernt. Der Rückstand, ein hellgelbes Öl, wurde in wenig Alkohol aufgenommen und daraus mit Wasser gefällt. Diese Operation wurde dreimal wiederholt, schliesslich der Niederschlag mit Hexan aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum von Hexan befreit. Das so erhaltene Öl war hellgelb, fluoreszierte nicht im Ultraviolett. Es krystallisierte langsam in feinen, weiss-gelben Nadeln, die bei 29,5° schmolzen.

Arsenrichlorid. Das reinste Präparat von *Schuchardt* gelangte zur Aufnahme. Mikrosiedepunkte bei 730 mm ungefähr 120—125°.

Äthyl-arsin-dichlorid (*Stoltzenberg*). Etwa 0,5 g wurde mit Äther gemischt. Auf dem Wasserbade destillierten mit den Ätherdämpfen kleine Mengen von Äthyl-arsin-dichlorid über, die man im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur vom Äther befreien konnte. Das Verfahren ist langwierig und die Ausbeuten schlecht, man erhält aber ein reines Präparat. Mikrosiedepunkt bei 725 mm 146,5° unter Zersetzung.

Lewisite. Die Präparate wurden von *Stoltzenberg* als Lewisit I, II und III geliefert. Die Produkte wurden im Vakuum destilliert.

Chlorvinyl-arsin-dichlorid Lewisit I Sdp. _{26 mm} 93° Mikro-Sdp. _{724 mm} 186°

Dichlorvinyl-arsinchlorid Lewisit II „ 132° „ 227°

Trichlorvinyl-arsin Lewisit III „ 148° „ 258°

Clark I (*Stoltzenberg*). Grosse, gelbe Krystalle, die zum Teil verflüssigt waren. Aus dem Gemisch frei herausragende Krystalle schmolzen bei 37,0°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielten wir kleine, hellgelbe Krystalle, die bei 40° schmolzen.

Clark II (*Stoltzenberg*). Grosse, weisse Krystalle vom Smp. 31°. Sie wurden zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, Smp. 35°.

Adamsit (*Stoltzenberg*). Dunkelgrünes Pulver, Smp. 186—191°, wurde aus Eisessig oder aus Toluol umkrystallisiert und im Vakuum in drei Stufen sublimiert. So erhielten wir feine Nadeln von kanariengelber Farbe, Smp. 195—196°.

Lost (*Stoltzenberg*). Das beinahe farblose Produkt wurde im Vakuum destilliert, Sdp. _{19 mm} 115°. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Chlorameisensäure-methylester. *Stoltzenberg*-Präparat, wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. _{720 mm} 69°. Farblose Flüssigkeit.

Perstoff (*Stoltzenberg*). Wurde im Vakuum destilliert. Sdp. _{26 mm} 45°. Mikrosiedepunkt _{720 mm} 126°.

Chlorpikrin (*Stoltzenberg*). Diese Verbindung neigt bei Überhitzung zu Explosionen. Darum wurden aus etwa 20 g nur etwa 0,4 g abdestilliert. Sdp. _{724 mm} 110,5°.

Diese Siedetemperatur wurde auch im Mikroversuch beobachtet. Einige Tropfen des Destillates wurden mit negativem Befund auf Phosgen und auf Nitrosylchlorid untersucht.

Photochemische Umwandlungen.

Bei den untersuchten Substanzen, die als sehr reaktionsfähig bekannt sind, war mit photochemischen Reaktionen zu rechnen. Solche wurden bei Clark I und Clark II beobachtet. Während der Ultraviolett-Belichtung traten in Hexanlösungen dieser Stoffe Trübungen auf, die nach 12—24 Stunden Stehen im Dunkeln und in geschlossener Flasche wieder verschwanden. Bei wiederholter Belichtung tritt die Erscheinung wieder auf, aber etwas verzögert, was besonders bei Clark I deutlich ist. Diese Verzögerung ermöglichte die spektrographische Aufnahme, wozu für unsere Zwecke klare Lösungen erforderlich sind. Aus einer belichteten, wieder klar gewordenen Lösung konnte durch Abdampfen von Hexan ein Rückstand erhalten werden, der nach seinem Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Clark I als solches identifiziert werden konnte. Eine allfällige photochemische Umwandlung kann also nicht sehr ausgiebig sein. Bei Clark II tritt diese Erscheinung nicht auf, wie auch bei den übrigen Verbindungen photochemische Störungen nicht beobachtet werden konnten.

Aufnahmetechnik.

Die Aufnahmetechnik war gleich wie in der vorläufigen Mitteilung¹⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

154. Chemische Kampfstoffe III. Spektroskopischer Nachweis²⁾

von H. Mohler und J. Pólya.

(7. X. 36.)

Nachdem festgestellt worden war³⁾, dass den einzelnen chemischen Kampfstoffen charakteristische Absorptionsspektren zukommen, versuchten wir ein analytisches Verfahren auf dieser Grundlage auszuarbeiten. Für Substanzen, deren Identität erst festgestellt werden muss, kommen molare Extinktionskoeffizienten nicht in Frage, man muss in diesen Fällen, also auch hier, mit dem prozentualen Extinktionskoeffizienten rechnen, den wir mit ϵ_p ($c_p = \text{g}/100 \text{ cm}^3$) bezeichnen. Die auf ϵ_p umgerechneten Kurven der in der vor-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung, Helv. 19, 283 (1936).

²⁾ Die vorliegende Arbeit findet auch in der Monographie von H. Mohler über Lösungsspektren, Verlag G. Fischer, Jena, Berücksichtigung.

³⁾ Helv. 19, 1222 (1936).